

6. Черепанов В. Б., Некрасов В. Н., Зайков Ю. П. Анодная поляризация стеклоуглеродных электродов в расплаве LiF—NaF—KF .— Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов, 11—13 октября 1983 г., Л., 1983, т. 2, с. 187.
7. Ветюков М. М., Аква Ф. Импеданс графитового электрода в расплавленных хлоридах.— В кн.: Тр. IV Всесоюз. совещ. по физ. химии и электрохимии распл. солей и шлаков. Киев: Наук. думка, 1969, ч. 2, с. 35—42.
8. Машовец В. П., Александров Ю. И. Анодный эффект на графитовом электроде в расплавленных хлоридах.— В кн.: Тр. III Всесоюз. совещ. по физ. химии и электрохимии распл. солей и шлаков. Л., Химия, 1968, с. 115—119.
9. Chlorine evolution an graphite anodes in a NaCl—AgCl melt / H. M. Bo, R. Tunold, K. A. Paulsen, J. O. Ytredal.— *Electrochim. acta*, 1971, 16, N 12, p. 2101—2120.
10. Кузнецов С. А., Поляков Е. Г., Стангрит П. Г. Анодные процессы и анодный эффект при электролизе ниобия из хлоридно-фторидных расплавов.— В кн.: Исследования по физ.-хим. основам технол. перераб. минер. сырья. Л.: Наука, 1983, с. 10—16.
11. Москвитин В. И., Казайн А. А. Анодный процесс при электролизе титана в хлоридно-фторидных расплавах.— Изв. АН СССР. Металлы, 1970, № 4, с. 56—61.
12. Electrical conductance of the LiCl—KCl eutectic melt containing halides and alkali titanium fluorides as solutes / G. J. Janz, C. T. Brown, H. J. Gardner, C. Solomons.— *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, N 12, p. 1479—1482.
13. Шейко И. Н., Городыский А. В., Кузьмович В. В. Полярографирование расплавленных систем, содержащих соединения циркония.— Укр. хим. журн., 1961, 27, № 6, с. 767—770.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 12.06.84

УДК 621.357.4

ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИИ МЕДИ В РАСТВОРАХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Е. С. Варенко, Ю. М. Лошкарёв

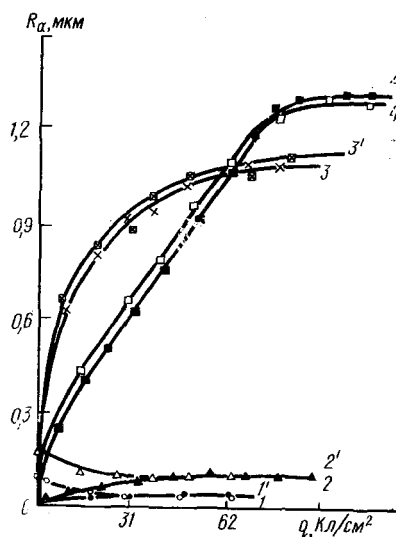
Процесс электрополирования металлов и сплавов и в теоретическом, и в прикладном аспектах изучают по двум направлениям. С одной стороны, исследуют механизм сглаживания исходной шероховатости, установление которого приводит к определенным количественным соотношениям между скоростью сглаживания, составом раствора и режимом электролиза [1]; с другой — определение нижнего предела шероховатости (предельной шероховатости) и выяснение влияния различных факторов на его величину, с нашей точки зрения, следует рассматривать как самостоятельную, но сопряженную задачу.

Анализ изменения шероховатости при анодной ионизации металла в общем виде позволяет выделить три характерных случая, когда шероховатость может уменьшаться, оставаться постоянной или увеличиваться [2]. В первом случае скорость сглаживания уменьшается по мере снижения текущей шероховатости. Третий случай характеризуется отрицательной скоростью сглаживания, то есть увеличением шероховатости (так называемой приобретенной шероховатостью). Нулевое значение скорости сглаживания во втором случае соответствует одинаковой скорости образования и сглаживания микропрофиля. По нашему мнению, в этой связи изучение влияния природы металла (сплава), его структурной (фазовой) неоднородности, состава раствора и режима электрорастворения на величину предельной шероховатости целесообразно проводить по изменению приобретенной шероховатости от механически полированной до высокого класса чистоты поверхности. В процессе электрополирования по мере сглаживания микропрофиля до величины, соизмеримой с высотой приобретенной шероховатости, последняя определяет предельную шероховатость.

Цель работы — изучить влияние режима ионизации на величину предельной шероховатости как со стороны более высокой, так и более низкой исходной высоты микропрофиля при электрополировании меди в 10 М растворе ортофосфорной кислоты.

Пальчиковые электроды диаметром 15 мм были изготовлены из рафинированной меди и запрессованы в тефлоновые обоймы диаметром

20 мм с плоскопараллельными торцами. Образцы зачищали механически на шлифовальной бумаге с различной зернистостью, от 20 до 0,14 мкм, а для второй серии опытов доводили поверхность 13 б класса чистоты при помощи алмазных паст. Затем электроды тщательно обезжиривали венской известью, промывали дистиллированной водой и поляризовали анодно в течение 5, 10, 15, 20 и 40 мин. Опыты проводили в 10 М растворе ортофосфорной кислоты без принудительного перемешивания при различных условиях: на предельном токе при потенциалах 1,4 и 1,6 В и при плотности тока i , равной $3,4 i_{пр}$ и $2 i_{пр}$ в потенциостатическом и гальваностатическом режиме соответственно. Величину шероховатости поверхности определяли при помощи профилометра-профилографа М252 и для каждого образца записывали 14 значений. Среднюю величину R_a рассчитывали по десяти значениям без учета двух наибольших и двух наименьших величин (R_a — среднее арифметическое абсолютных значений отклонения профиля в пределах базовой длины). Для каждого режима ионизации исследовали изменение текущей шероховатости



Влияние количества прошедшего электричества на шероховатость меди при ионизации в 10 М растворе ортофосфорной кислоты при различных условиях: 1,1' — $E=1,4$ В; 2,2' — $E=1,6$ В; 3,3' — $i=2 i_{пр}$; 4,4' — $i=3/4 i_{пр}$. $t=20^\circ$ ($i=4$ — $R_a=0,013$ мкм; $i'=4'$ — $R_a=0,15$ мкм).

сти поверхности электрода для двух значений исходной высоты микропрофиля 0,15 и 0,013 мкм в единицах R_a . Результаты измерений представлены в таблице и на рисунке. Как следует из таблицы, минимальное значение приобретенной шероховатости ($R_a=0,03$ мкм) для образцов, предварительно полированных механически до $R_a=0,013$ мкм, достигается при электрорастворении на предельном токе $E=1,4$ В. Смещение потенциала ионизации до 1,6 В, что соответствует концу площадки предельного тока, сопровождается увеличением уровня предельной шероховатости в 3,5 раза. Еще в большей степени (в 30 раз) возрастает предельная шероховатость при плотности тока, вдвое большей предельной. Самое высокое значение шероховатости ($R_a=1,33$ мкм) наблюдается при $i=3/4 i_{пр}$.

Для образцов с исходной величиной микропрофиля 0,15 мкм установившиеся значения шероховатости также резко отличаются между собой и зависят от условий электрорастворения. Как и в опытах по достижению предельной приобретенной шероховатости, величины предельной шероховатости при сглаживании микропрофиля также соотносятся между собой в зависимости от режима поляризации. Графическое построение зависимости величины текущей шероховатости представлено на рисунке. При рассмотрении кривых видно, что величины предельной шероховатости, полученные в результате сглаживания микропрофиля и приобретенной шероховатости, имеют приблизительно одинаковый уровень шероховатости; форма зависимости $R_a - q$ для процесса сглаживания микропрофиля (кривые 1'—4') и роста шероховатостей (1—4) резко отличается. Если при сглаживании микропрофиля величина шероховатости представлена убывающей функцией во времени, то приобретенная шероховатость резко возрастает в первые 5—10 мин, а затем остается практически постоянной. Исключение составляют лишь зависимости, полученные при плотности тока ниже и выше предельной (кривые 3', 3 и 4', 4). Наименьшее значение предельной шероховатости наблюдается при электрорастворении меди при $E=1,4$ В.

Значения высоты микрошероховатости при ионизации меди в 10 М растворе ортофосфорной кислоты при различных условиях для двух исходных значений R_a

Условие	$R_a (\times 10^3 \text{ мкм})$ после прохождения электричества, Кл/см ²										
	0	5	20	33	45	60	75	95	115	135	160
$E=1,4 \text{ В}$	$\frac{13}{144}$	$\frac{20}{91}$	$\frac{30}{47}$	$\frac{41}{42}$	$\frac{44}{45}$	$\frac{45}{45}$	$\frac{45}{44}$				
$E=1,6 \text{ В}$	$\frac{13}{200}$	$\frac{28}{151}$	$\frac{44}{124}$	$\frac{—}{103}$	$\frac{55}{100}$	$\frac{89}{101}$	$\frac{95}{98}$	$\frac{97}{100}$	$\frac{100}{—}$	$\frac{98}{—}$	$\frac{100}{—}$
$i=2i_{\text{пр}}$	$\frac{13}{150}$	$\frac{340}{380}$	$\frac{802}{828}$	$\frac{904}{932}$	$\frac{1030}{1063}$	$\frac{1102}{1121}$	$\frac{1142}{1168}$	$\frac{1151}{1164}$	$\frac{1157}{1167}$		
$i=3/4 i_{\text{пр}}$	$\frac{13}{150}$	$\frac{254}{269}$	$\frac{451}{483}$	$\frac{632}{650}$	$\frac{754}{789}$	$\frac{983}{1041}$	$\frac{1202}{1211}$	$\frac{1231}{1242}$	$\frac{1282}{1289}$	$\frac{1293}{1301}$	$\frac{1302}{1309}$

Примечание. В числителе для $R_a=0,013$; в знаменателе — $R_a=0,15 \text{ мкм}$.

Влияние условий ионизации меди на величину предельной приобретенной шероховатости и форму зависимостей, показанных кривыми 1—3, можно объяснить, если исходить из определения понятия электрополирования как процесса, протекающего при определенных условиях, когда происходит сглаживание микропрофиля и подавление структурного травления. Действительно, с этой точки зрения вполне объяснима минимальная величина уровня шероховатости при ионизации на предельном токе при $E=1,4 \text{ В}$. Увеличение предельной шероховатости при смещении потенциала в конец площадки предельного тока ($E=1,6 \text{ В}$) является следствием того, что процесс протекает в переходной области, где возможно выделение кислорода в количестве, достаточном для образования микропузырьков, удерживающихся на поверхности электрода. Увеличение плотности тока вдвое по сравнению с предельной сопровождается повышением скорости выделения кислорода. Количество пузырьков кислорода на поверхности резко увеличивается, в результате чего уровень предельной шероховатости повышается [1]. Совершенно другая природа приобретенной шероховатости при плотности тока $3/4 i_{\text{пр}}$. Ионизация меди в этой области осуществляется в режиме травления, что сопровождается резким увеличением уровня приобретенной шероховатости.

Характер кривых сглаживания исходной шероховатости 1'—2' идентичен с той лишь разницей, что чем выше предельное значение шероховатости, тем медленнее оно достигается. Исключение составляют кривые 3'—4', которые изменяются симбатно кривым 3—4. Такая форма зависимости объясняется тем обстоятельством, что скорость образования шероховатостей преобладает над скоростью их сглаживания, поэтому величина приобретенной шероховатости определяет текущую шероховатость. Таким образом, полученные результаты ставят под сомнение бытующее в литературе мнение, согласно которому предельная шероховатость при электрополировании достигается, если размеры выступов уменьшаются настолько, что скорость растворения выступов и впадин оказывается практически одинаковой. По нашему мнению, предельная шероховатость определяется равномерностью растворения металла на кристаллическом уровне. Поэтому факторы, способствующие равномерному растворению поликристаллической поверхности электрода, позволяют снизить приобретенную шероховатость и достичь более высокого класса чистоты электрополированной поверхности.

1. Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. — М.: Машиностроение, 1976. — 208 с.
2. Дрибин Л. Ф. Влияние поверхностноактивных добавок при травлении микрогеометрии поверхности стали. — Защита металлов, 1967, 3, вып. 5, с. 632—634.

Днепропетр. ун-т

Поступила 18.06.84